

PCT/JP03/15508

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 4 3 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 4 4 3 3]

出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

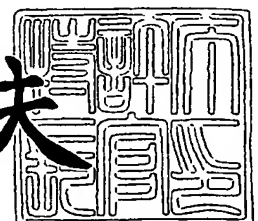
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 DA185
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 27/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 森川 達也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 藤澤 学

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115820

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 みのり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006907

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ポリマー組成物及び硬化体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）及びヒドロシリル化反応触媒（B）からなる含フッ素ポリマー組成物であって、
前記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、メチレン基を有する繰り返し単位を主鎖中に有し、前記ヒドロシリル化反応触媒（B）の存在下にヒドロシリル化反応をするものであり、鎖の一端が炭素－炭素二重結合又はS i－H基であり、鎖の他端がS i－H基又は炭素－炭素二重結合であるものであることを特徴とする含フッ素ポリマー組成物。

【請求項2】 メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、ビニリデンフルオリドからなる共重合体である請求項1記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項3】 メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、数平均分子量が500～20000であるものである請求項1又は2記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項4】 含フッ素ポリマー組成物は、メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）、ヒドロシリル化反応触媒（B）、及び、ヒドロシリル化性化合物（C）からなるものであり、
前記ヒドロシリル化性化合物（C）は、前記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）とヒドロシリル化反応をする化合物であり、
前記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）における主鎖の両末端は、炭素－炭素二重結合であり、
前記ヒドロシリル化性化合物（C）は、分子中に少なくとも2個のS i－H基を有するS i－H基含有化合物（C1）である請求項1、2又は3記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項5】 含フッ素ポリマー組成物は、メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）、ヒドロシリル化反応触媒（B）、及び、ヒドロシリル化性化合物（C）からなるものであり、
前記ヒドロシリル化性化合物（C）は、前記メチレン基含有含フッ素ポリマー（

A) とヒドロシリル化反応をする化合物であり、

前記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) における主鎖の両末端は、Si-H 基であり、

前記ヒドロシリル化性化合物 (C) は、分子中に少なくとも 2 個の炭素-炭素二重結合を有する二重結合含有化合物 (C2) である請求項 1、2 又は 3 記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項 6】 ヒドロシリル化性化合物 (C) は、ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) からなるものである請求項 4 又は 5 記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項 7】 ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、シリコーンゴム及び／又はフルオロシリコーンゴムである請求項 6 記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項 8】 シリコーンゴム及び／又はフルオロシリコーンゴムは、常温で液状のものである請求項 7 記載の含フッ素ポリマー組成物。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の含フッ素ポリマー組成物から得られる

ことを特徴とする硬化体。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の含フッ素ポリマー組成物からなる

ことを特徴とするコーティング剤。

【請求項 11】 基材と、前記基材上に請求項 10 記載のコーティング剤をコーティングして得られるコーティング層とからなる

ことを特徴とする複層品。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の含フッ素ポリマー組成物を用いて基材にディスペンサー成形してなる基材一体型成形体であって、

前記基材一体型成形体は、ガスケット又はパッキン類である

ことを特徴とする基材一体型成形体。

【請求項 13】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の含フッ素ポリマー組成物を用いてなる

ことを特徴とする磁気記録装置 (ハードディスクドライブ) 用のガスケット。

【請求項14】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の含フッ素ポリマー組成物を用いてなる

ことを特徴とする燃料電池用のシール材。

【請求項15】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の含フッ素ポリマー組成物を用いてなる

ことを特徴とするクリーン設備用シール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素ポリマー組成物及び硬化体に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素ゴムは、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性等に優れた特性を示すことから、過酷な環境下で用い得るシール材等として幅広い用途がある。

【0003】

従来、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物を含有する硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この組成物におけるポリマーは、主鎖がパーフルオロ構造であり、パーフルオロ化合物以外の素材や化合物との相溶性に乏しく、他材との接着や配合剤の混合が難しいという問題があった。また、ポリマーの合成において高価なジカルボン酸化合物が必要であるという問題があった。

【0004】

また、数平均分子量が1000～10000であって主鎖両末端に不飽和基含有フッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーと光重合開始剤あるいはラジカル発生剤とからなる硬化用組成物が知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この光重合開始剤を用いる硬化用組成物の硬化にはUV照射装置を必要とし、ラジカル発生剤を用いる硬化用組成物の硬化反応においては発泡の原因となる副生成物が発生するという問題があった。

【0005】

そこで、フッ素ゴムとして、イソシアヌル酸トリアリル等の少量の少なくとも2つのオレフィン二重結合を有するモノマーを重合させた側方二重結合を有するフルオロエラストマーと、Si-H基を有するシリコンエラストマー等と特定の触媒とからなるヒドロシリル化反応により加硫するための混合物が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

【0006】

しかしながら、この混合物から得られる硬化体は、機械的強度等の特性に問題が生じていた。また、このフルオロエラストマーは、オレフィン二重結合を鎖末端に有することに関し、効果等の開示も示唆もない。

【0007】

【特許文献1】

特開 2001-354764号公報

【特許文献2】

特開 2001-81131号公報

【特許文献3】

特開平 6-192524号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、得られる硬化体の特性を改善することができる含フッ素ポリマー組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）及びヒドロシリル化反応触媒（B）からなる含フッ素ポリマー組成物であって、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、メチレン基を有する繰返し単位を主鎖中に有し、上記ヒドロシリル化反応触媒（B）の存在下にヒドロシリル化反応をするものであり、鎖の一端が炭素-炭素二重結合又はSi-H基であり、鎖の他端がSi-H基又は炭素-炭素二重結合であるものであることを特徴とする含フッ素ポリマー組成物

である。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）及びヒドロシリル化反応触媒（B）からなるものである。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、上記ヒドロシリル化反応触媒（B）の存在下にヒドロシリル化反応をするものである。

本明細書において、上記ヒドロシリル化反応は、炭素－炭素二重結合にSi－H基が付加する反応である。本明細書において、上記「Si－H基」とは、4価のケイ素原子と、このケイ素原子に結合している水素原子1個とからなる基を意味する。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、上記ヒドロシリル化反応により硬化可能なものである。上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、硬化可能なものであるので、例えばゴム、硬化型塗料等として好適に用いることができる。上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、硬化性部位を有することにより硬化可能となる。

【0011】

本明細書において、上記「硬化性部位」とは、硬化性反応で化学的に変化し得る官能基又は結合を意味する。本明細書において、上記「硬化性反応」とは、橋かけ結合を形成する反応、及び、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）の分子鎖同士が結合する反応であって橋かけ結合を形成しないものを意味する。本明細書において、上記「橋かけ結合を形成する反応」を「架橋」ということがあり、分子中の上記橋かけ結合を形成している箇所を「架橋点」ということがある。本明細書において、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）に上記硬化性反応を行わせることにより硬化したものを「硬化体」という。

【0012】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、メチレン基を有する繰り返し単位（以下、「メチレン基含有繰り返し単位」という。）を主鎖中に有するものである。

上記メチレン基は、 $-\text{CH}_2-$ で表される化学構造である。

上記メチレン基含有繰返し単位は、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の分子構造上の繰返し単位のうち $-\text{CH}_2-$ で表される化学構造を含む繰返し単位である。

【0013】

上記メチレン基含有繰返し単位としては $-\text{CH}_2-$ で表される化学構造を含むものであれば特に限定されず、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 等が挙げられ、これらは、例えば、ビニリデンフルオライド [VdF]、プロピレン [Pr]、エチレン [Et] 等を重合させることにより導入することができる。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) が上記メチレン基含有繰返し単位を主鎖中に有することにより、本発明の含フッ素ポリマー組成物における添加剤の混合が容易になり、本発明の硬化体と他材との接着性を向上することができる。上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、上記メチレン基含有繰返し単位以外の繰返し単位を主鎖中に有していてもよい。

【0014】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) としては特に限定されず、例えば、ビニリデンフルオライド [VdF] からなる共重合体 (I)、テトラフルオロエチレン [TFE] とプロピレン [Pr] とからなる共重合体 (II)、ヘキサフルオロプロピレン [HFP] とエチレン [Et] とからなる共重合体 (III) 等が挙げられ、これらそれぞれ単独で、又は、本発明の硬化体の物性を損なわない範囲で2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0015】

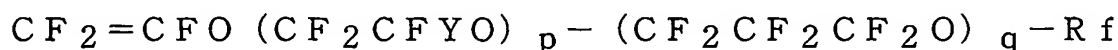
上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、VdF からなる共重合体 (I) であることが好ましい。

上記共重合体 (I) は、VdF の単独重合体であってもよいが、VdF とその他の共単量体とを重合することにより得られる共重合体であってもよい。

上記共重合体 (I) におけるその他の共単量体としては VdF と共重合可能であれば特に限定されず、例えば、TFE、HFP、パーフルオロ (アルキルビニル

エーテル) [PAVE]、クロロトリフルオロエチレン [CTFE]、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニル等のフッ素含有単量体; Et、プロピレン、アルキルビニルエーテル等のフッ素非含有単量体等が挙げられ、これらのフッ素含有単量体並びにフッ素非含有単量体のなかから1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記共重合体(I)におけるその他の単量体は、TFE、HFP、及び/又は、PAVEであることが好ましい。上記PAVEは、下記一般式



(式中Yは、F又はCF₃を表し、Rfは、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。pは、0～5の整数を表し、qは、0～5の整数を表す。)で表されるものである。

上記共重合体(I)としては、VdF/HFP共重合体、VdF/HFP/TFE共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/CTFE/TFE共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/TFE/Pr共重合体、又は、VdF/Et/HFP共重合体が好ましい。

【0016】

上記共重合体(I)は、ビニリデンフルオライド繰り返し単位が、ビニリデンフルオライド繰り返し単位と上記共重合体(I)におけるその他の共単量体に由来する繰り返し単位との合計モル数の45～85モル%であるものであることが好ましい。より好ましい下限は、50モル%であり、より好ましい上限は、80モル%である。

上記VdF繰り返し単位は、上記共重合体(I)の分子構造上の一部分であって、VdFに由来する部分であり、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ で表される。

【0017】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー(A)は、TFEとPrとからなる共重合体(II)であってよい。

上記共重合体(II)は、テトラフルオロエチレン繰り返し単位が、テトラフルオロエチレン繰り返し単位とプロピレン繰り返し単位との合計モル数の45～7

0 モル%であるものであることが好ましい。より好ましい下限は、50 モル%であり、より好ましい上限は、65 モル%である。

上記テトラフルオロエチレン繰り返し単位は、上記共重合体 (I I) の分子構造上の一部分であって、TFE に由来する部分である。

上記プロピレン繰り返し単位は、上記共重合体 (I I) の分子構造上の一部分であって、Pr に由来する部分であり、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ で表される。

【0018】

上記共重合体 (I I) は、TFE 及び Pr のみからなる共重合体であってもよいが、TFE 及び Pr と上記共重合体 (I I) におけるその他の共単量体とを重合することにより得られる共重合体であってもよい。上記その他の共単量体としては、TFE 以外の上述のフッ素含有単量体、Pr 以外の上述のフッ素非含有単量体等が挙げられる。上記共重合体 (I I) としては、TFE/Pr/VdF 共重合体が好ましい。

【0019】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、HFP と Et とからなる共重合体 (I I I) であってもよい。

上記共重合体 (I I I) は、ヘキサフルオロプロピレン繰り返し単位が、ヘキサフルオロプロピレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位との合計モル数の 15 ~ 50 モル%であるものであることが好ましい。より好ましい下限は、20 モル%であり、より好ましい上限は、45 モル%である。

上記ヘキサフルオロプロピレン繰り返し単位は、上記共重合体 (I I I) の分子構造上の一部分であって、HFP に由来する部分であり、 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ で表される。

上記エチレン繰り返し単位は、上記共重合体 (I I I) の分子構造上の一部分であって、Et に由来する部分であり、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される。

【0020】

上記共重合体 (I I I) は、HFP 及び Et のみからなる共重合体であってもよいが、HFP 及び Et とその他の共単量体を重合することにより得られる共重合体であってもよい。上記共重合体 (I I I) におけるその他の共単量体としては

、HFP以外の上述のフッ素含有単量体、Et以外の上述のフッ素非含有単量体等が挙げられる。上記共重合体（III）としては、Et/HFP/VdF共重合体、又は、Et/HFP/TFE共重合体が好ましい。

【0021】

上記メチレン基含有フッ素ポリマー（A）は、実質的に「鎖の一端」と「鎖の他端」とに、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有するものであればよい。本明細書において、上記『上記メチレン基含有フッ素ポリマー（A）は、実質的に「鎖の一端」と「鎖の他端」とに、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有する』とは、上記メチレン基含有フッ素ポリマー（A）は、大部分の分子が「鎖の一端」と「鎖の他端」とに、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有するものであるが、硬化性反応に影響を与えない範囲内で、一部の分子が「鎖の他端」には、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有していなくてもよいし、ごく一部の分子が「鎖の一端」と「鎖の他端」とに炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有していなくてもよいことを意味する。本明細書において、「鎖の一端」と「鎖の他端」とに、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有するものは、特に別の記載をしない限り、上記『実質的に「鎖の一端」と「鎖の他端」とに、炭素-炭素二重結合又はSi-H基を有する』をも含む概念である。

【0022】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）は、鎖の一端が炭素-炭素二重結合又はSi-H基であり、鎖の他端がSi-H基又は炭素-炭素二重結合であるものである。

本明細書において、上記「鎖の一端」及び上記「鎖の他端」における「鎖」は、主鎖及び側鎖の両方を含む概念である。従って、①「鎖の一端」及び「鎖の他端」がともに主鎖末端である場合、②「鎖の一端」が主鎖末端であり、「鎖の他端」が側鎖末端である場合、③「鎖の一端」及び「鎖の他端」がともに側鎖末端である場合等が考えられるが、特に硬化性部位を主鎖末端に有さずに主鎖途中に有するものである場合、この主鎖途中の架橋点から主鎖末端にかけての主鎖部分が架橋に直接寄与しないばかりでなく、可塑剤のように作用し硬化体の機械的強度が低下しやすいことから、本発明の含フッ素ポリマー組成物においては、①又は

②であることが好ましく、①であることがより好ましい。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、主鎖途中にも硬化性部位を有するものであってもよい。

本明細書において、上記「主鎖途中にも硬化性部位を有する」は、主鎖を構成している炭素原子のうち主鎖の両末端にある炭素原子以外の炭素原子に直接結合している場合と、側鎖に存在している場合の両方を含む概念である。上記主鎖途中に有する場合としては、硬化性反応に関与しやすい点から、側鎖に存在している場合が好ましい。

【0023】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、上記鎖の一端及び上記鎖の他端がともに主鎖末端である場合、上記主鎖末端の化学構造の違いにより、主鎖の両末端が炭素-炭素二重結合であるポリマー (1)、主鎖の一端が炭素-炭素二重結合であり、かつ、主鎖の他端が Si-H 基であるポリマー (2)、及び、主鎖の両末端が Si-H 基であるポリマー (3)、の3つに分類できるが、合成が比較的容易である点、架橋方法の選択が容易である点、及び、得られる硬化体が均一である点で、ポリマー (1)、又は、ポリマー (3) が好ましい。

【0024】

本発明の含フッ素ポリマー組成物において、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) がポリマー (1) とポリマー (3) とからなるものである場合、ポリマー (2) を含むか含まないかによらず、本発明の含フッ素ポリマー組成物は、後述のヒドロシリル化性化合物 (C) を含まなくともヒドロシリル化反応触媒 (B) を添加することにより、ヒドロシリル化反応を行うことができる。

本発明の含フッ素ポリマー組成物において、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) がポリマー (2) を含むものである場合、ポリマー (1) 又はポリマー (3) を含むか含まないかによらず、ヒドロシリル化反応触媒 (B) を添加することにより、硬化性反応を行うことができる。

また、含フッ素ポリマー組成物において、ヒドロシリル化性化合物 (C) を含まない場合は、メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖途中にも炭素-炭素二重結合又は Si-H 基を有するものであるものが好ましい。また、含フッ素ポ

リマー組成物において、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) が、主鎖途中に炭素-炭素二重結合又は Si-H 基を有しない場合、後述のヒドロシリル化性化合物 (C) が 1 分子中 3 個以上の官能基を有するものであることが好ましい。

上記ポリマー (1)、ポリマー (2) 及びポリマー (3) としてはそれぞれ、主鎖のメチレン基含有繰り返し単位として種類の異なるものを 1 種若しくは 2 種以上用いることができる。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、含フッ素エラストマーが好ましい。

【0025】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、常温で流動性を有するものであることが好ましい。

本明細書において、上記「常温」とは、0～50℃を意味する。上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、このように常温で流動性を有するものであるため、複雑な形状の成形品を容易に得ることができ、また、現場施工型の成形が可能となる。

【0026】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、常温における粘度が 0.1～2000 Pa・s であることが好ましい。0.1 Pa・s 未満であると、ポリマー鎖が短すぎて架橋しにくい場合があり、2000 Pa・s を超えると、常温で流動性を有しない場合がある。より好ましい下限は、1 Pa・s であり、より好ましい上限は、1000 Pa・s である。本明細書において、上記粘度は、E 型粘度計にて測定して得られる値である。粘度が 0.1 Pa・s 未満である重合体は、鎖延長剤を用いて上記範囲内の粘度を有するものとすることができ、本発明同様の効果を発現することができる。

【0027】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、また、常温におけるムーニー粘度が 5～100 であるものが好ましい。5 未満であると、ポリマー鎖が短すぎて架橋しにくい場合があり、100 を超えると、常温で流動性を有しない場合があ

る。より好ましい上限は、75であり、更に好ましい上限は、50である。本明細書において、上記ムーニー粘度は、JIS K 6300 (1994年)に準拠して、ムーニー粘度計 (商品名: MV2000、モンサント社製) を用いて測定して得られる値である。

【0028】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、数平均分子量が500~20000であるものであることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、架橋による三次元網目構造の形成が困難となる場合があり、20000を超えると、常温で流動性を示さない場合がある。より好ましい下限は、900であり、より好ましい上限は、10000であり、更に好ましい上限は、5000である。上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、上記範囲内の数平均分子量を有するので、常温で成形加工や硬化性反応を行うことが容易である。本明細書において、上記数平均分子量は、末端基濃度を定量して求めた値である。

【0029】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の重合方法としては、重合時又は重合後の末端変性反応により、鎖の末端に炭素-炭素二重結合及び/又はSi-H基を導入することが可能な方法であれば特に限定されず、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等の従来公知の重合法により重合することができる。

【0030】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の重合は、5~120℃において行うものであることが好ましい。5℃未満であると、反応が遅すぎて工業的でない場合があり、120℃を超えても大きなメリットはない。

【0031】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖末端として炭素-炭素二重結合を導入する方法としては特に限定されず、例えば、アルコキシカルボニル基から変換することにより導入することもできる。この変換の方法としては、例えば、アルコキシカルボニル基に炭素-炭素二重結合を含有するアミンを反応させてアミド化する方法等を用いることができる。上記炭素-炭素二重結合を含有するアミンとしては特に限定されず、例えばアリル基等の不飽和基を有するアミンが

挙げられ、例えば、特開 2001-81131 号公報に記載の不飽和基含有アミン、特開平 8-198926 号公報に記載の化合物 (5) 等を用いることができる。上記炭素-炭素二重結合は、また、主鎖両末端にヒドロキシル基を持つポリマーにアリルイソシアナートを反応させる方法等によっても得ることができる。主鎖両末端にヒドロキシル基を持つポリマーは、特公昭 63-44744 号公報に開示された方法によっても合成できる。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖末端に炭素-炭素二重結合が導入されたことは、核磁気共鳴法 [NMR]、赤外分光分析法 [IR] 等によって知ることができる。

【0032】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖末端として Si-H 基を導入する方法としては特に限定されず、例えば、Si-H 基を 2 つ持つ化合物を反応させる方法等によって得ることができる。上記 Si-H 基を 2 つ持つ化合物は、上述の主鎖両末端の不飽和基に対する Si-H 基の割合が 11 以上になるような量を添加することが好ましい。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖途中として炭素-炭素二重結合又は Si-H 基を導入する方法としては、他の種類の硬化性部位から変換する上述の方法が挙げられる。

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) の主鎖末端に Si-H 基が導入されたことは、NMR、IR 等によって知ることができる。

【0033】

上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、ヒドロシリル化反応触媒 (B) の存在下にヒドロシリル化反応をするものである。

上記ヒドロシリル化反応触媒 (B) は、ヒドロシリル化反応を促進するために用いられるものである。

上記ヒドロシリル化反応により、鎖の末端に Si-H 基を有するメチレン基含有含フッ素ポリマー (A) と、鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するメチレン基含有含フッ素ポリマー (A) との間で硬化性反応が進行し、硬化体を得ることができる。また、本発明の含フッ素ポリマー組成物が後述のヒドロシリル化性化合

物 (C) を含むものである場合、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) とヒドロシリル化性化合物 (C) との間でも架橋が進行し硬化体を得ることができる。

【0034】

上記ヒドロシリル化反応触媒 (B) としては、ヒドロシリル化反応を促進し得るものであれば特に限定されず、例えば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒 (周期律表 8 族金属、8 族金属錯体、8 族金属化合物等の 8 族金属系触媒) を挙げることができ、なかでも、比較的入手しやすい点で、白金系触媒が好ましい。

【0035】

白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、例えば米国特許第 2, 970, 150 号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第 2, 823, 218 号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第 3, 159, 601 号明細書及び米国特許第 159, 662 号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第 3, 516, 946 号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第 3, 775, 452 号明細書及び米国特許第 3, 814, 780 号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物等が挙げられる。より具体的には、白金の単体 (白金黒) ; 塩化白金酸 ; 塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体 ; 塩化白金酸とアルコール又はビニルシロキサンとの錯体 ; シリカ、アルミナ、カーボン等の担体上に担持された白金等が挙げられる。

【0036】

上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなり、例えば、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Ph は、フェニル基を表す。) 等が挙げられる。

【0037】

上記ヒドロシリル化反応触媒 (B) としては、また、ルイス酸、コバルトカルボ

ニル等であってもよい。

【0038】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、上述のメチレン基含有含フッ素ポリマー（A）、上記ヒドロシリル化反応触媒（B）、及び、ヒドロシリル化性化合物（C）からなるものであることが好ましい。

上記ヒドロシリル化性化合物（C）は、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）とヒドロシリル化反応をする化合物である。

【0039】

上記ヒドロシリル化性化合物（C）は、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）における主鎖の両末端が炭素-炭素二重結合であるときには、分子中に少なくとも2個のSi-H基を有するSi-H基含有化合物（C1）であることが好ましい。

【0040】

上記Si-H基含有化合物（C1）としては、通常、一般式 $R^1_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$ で表わされる化合物を使用することができる。上記一般式において、 R^1 は、炭素数1～10、特に1～8の置換又は非置換の1価炭化水素基（但し、脂肪族不飽和結合を除く）を表し、このような1価炭化水素基としては、例えば、トリフルオロプロピル基等のハロゲンで置換されたアルキル基、アルキル基、フェニル基等が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0041】

上記一般式において、 b は、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは $0.6 < b < 2.2$ 、特に好ましくは $1.5 \leq b \leq 2$ であり、 c は、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは $0.002 \leq c < 2$ 、特に好ましくは $0.01 \leq c \leq 1$ であり、かつ、 $b+c$ は、 $0 < b+c \leq 3$ 、好ましくは $1.5 < b+c \leq 2.7$ である。

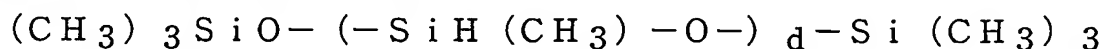
【0042】

上記Si-H基含有化合物（C1）は、1分子中のケイ素原子数が好ましくは2～1000個、特に好ましくは2～300個、最も好ましくは4～200個のオ

ルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、 $R^1_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、任意に $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位 (R^4 は、同一又は異なって、炭素数1～10、特に1～8の置換若しくは非置換の1価炭化水素基を表す。)、 $R^1(H)SiO_{2/2}$ 単位、 $(H)SiO_{3/2}$ 又は $R^1SiO_{3/2}$ 単位を含み得るシリコンレジン等を挙げることができる。

【0043】

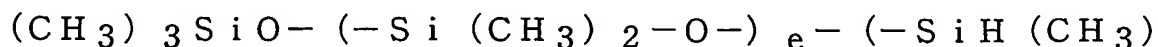
分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。

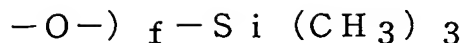


(式中、dは、2以上の整数を表す。)

【0044】

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。

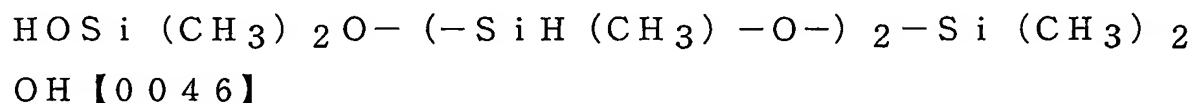




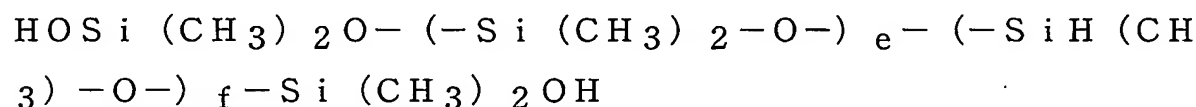
(式中、e は、1 以上の整数を表し、f は、2 以上の整数を表す。)

【0045】

分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。



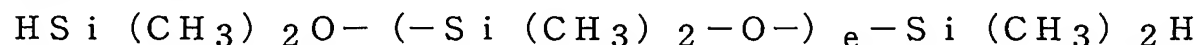
分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。



(式中、e は、1 以上の整数を表し、f は、2 以上の整数を表す。)

【0047】

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。



(式中、e は、1 以上の整数を表す。)

【0048】

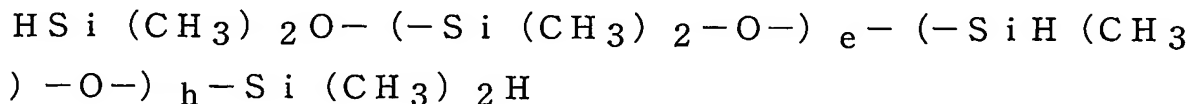
分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。



(式中、e は、1 以上の整数を表す。)

【0049】

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン／メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、例えば下記一般式で表される化合物、下記一般式においてメチル基の一部又は全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等で置換した化合物等が挙げられる。



(式中、e 及び h は、それぞれ、1 以上の整数を表す。)

【0050】

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及び／若しくはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るトリオルガノシリル基又はジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下、 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。上記トリオルガノシリル基を含む化合物としては、例えばヘキサメチルジシロキサン等が挙げられ、上記ジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物としては、例えば 1, 3-ジハイドロ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0051】

上記 Si-H 基含有化合物 (C1) は、1 分子中に 1 個以上の 1 価のパーフルオロオキシアルキル基、1 価のパーフルオロアルキル基、2 価のパーフルオロオキシアルキレン基又は 2 価のパーフルオロアルキレン基を有し、かつ、2 個以上、好ましくは 3 個以上の Si-H 基を有するものが挙げられる。このパーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基、パーフルオロアルキレン基としては、特に下記一般式で表されるものを挙げることができる。

【0052】

<1 価のパーフルオロアルキル基> $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ - (式中、k は、1 ~ 20、

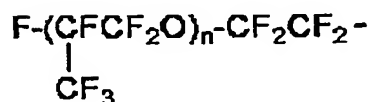
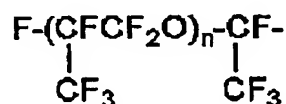
好ましくは2～10の整数を表す。)

<2価のパーフルオロアルキレン基>—C_kF_{2k}—(式中、kは1～20、好ましくは2～10の整数を表す。)

<1価のパーフルオロオキシアルキル基>

【0053】

【化1】



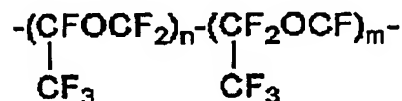
【0054】

(式中、nは、1～5の整数を表す。)

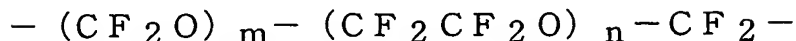
<2価のパーフルオロオキシアルキレン基>

【0055】

【化2】



(式中、mは、1～50の整数を表し、nは、1～50の整数を表し、m+nは、2～100を満足する。)



(式中、m及びnは、それぞれ、1～50の整数を表す。)

【0056】

上記パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基とケイ素原子とをつなぐ2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせた基、これらの基にエーテル結合酸素原子、アミド結合、カルボニ

ル結合等を介在させた基等であってよく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Ph})-\text{CO}-$ （式中、Phは、フェニル基を表す。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 等の炭素数2～12のものが挙げられる。

【0057】

また、上記Si-H基含有化合物（C1）における1価又は2価の含フッ素置換基、即ち、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基を含有する1価の有機基以外のケイ素原子に結合した1価の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；これらの基の水素原子の少なくとも一部が塩素原子、シアノ基等で置換された、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等の炭素数1～20の非置換又は置換の炭化水素基が挙げられる。

【0058】

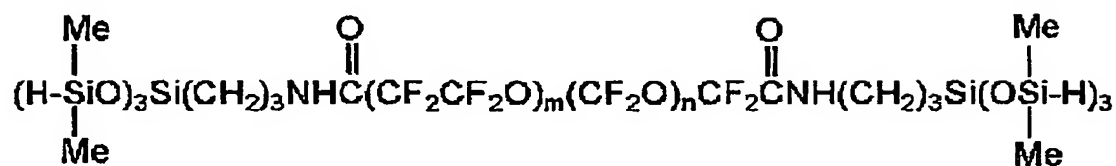
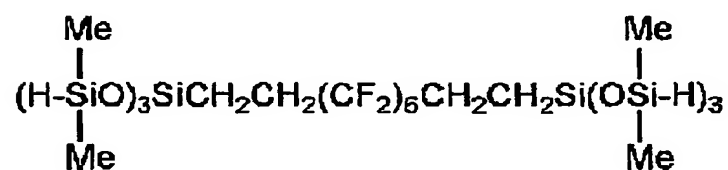
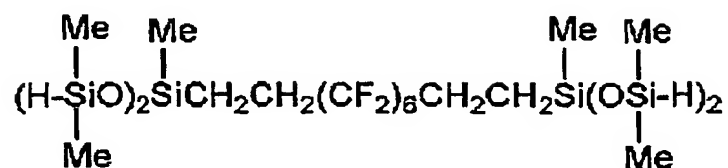
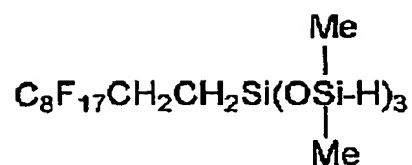
上記Si-H基含有化合物（C1）としては、環状、鎖状、三次元網状又はそれらの組み合わせの何れでもよい。上記Si-H基含有化合物（C1）のケイ素原子数は、特に制限されるものではないが、通常、2～60、好ましくは3～30程度である。

【0059】

上記Si-H基含有化合物（C1）としては、例えば下記の化合物が挙げられる。下記式でMeはメチル基、Phはフェニル基を表す。なお、これらの化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0060】

【化3】

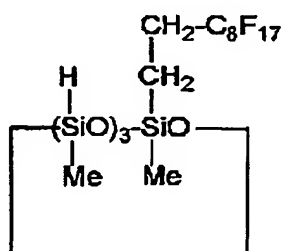
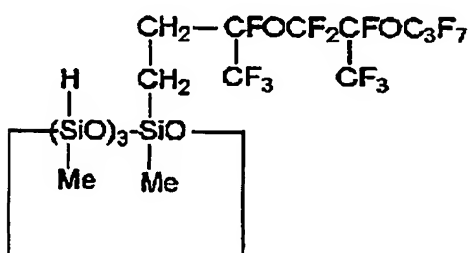
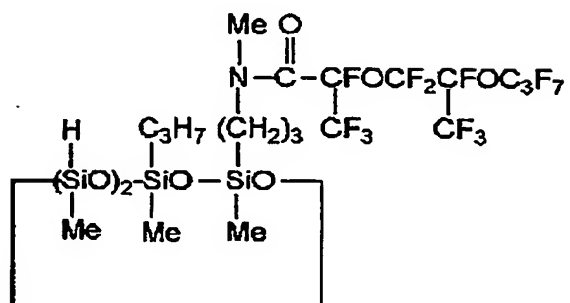
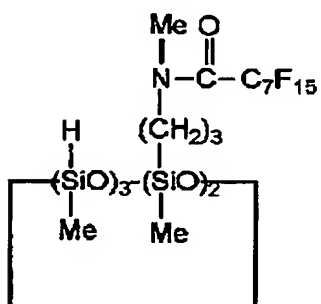
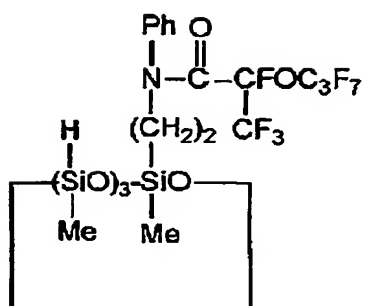
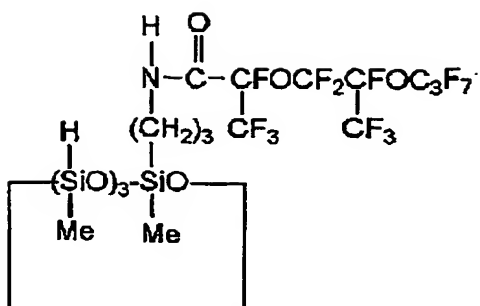


【0061】

(式中、mは、1～20、平均10の整数を表し、nは、1～10、平均6の整数を表す。)

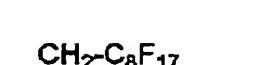
【0062】

【化 4】




【0063】

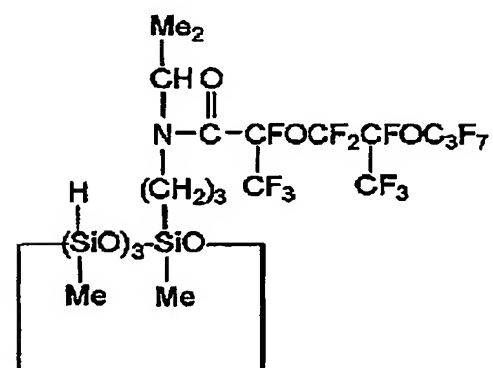
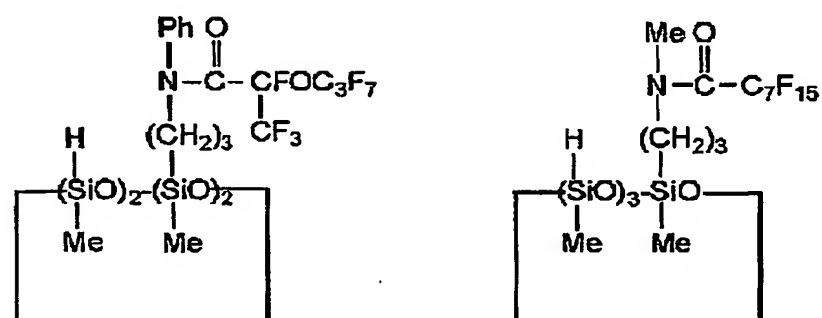
Chemical structures of the two monomers are shown below:



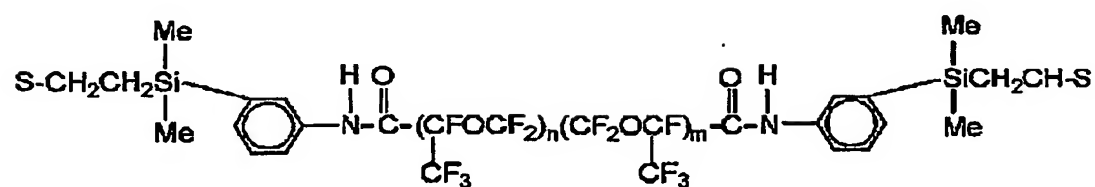
Monomer 1: $\text{H}-(\text{SiO})_3-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{F}_{17}$



Monomer 2: $\text{H}-(\text{SiO})_3-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{MeO})-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3\text{F}_7))\text{OCF}_3)\text{OCF}_3)\text{OCF}_3$



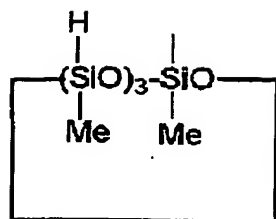
【化6】



(式中、Sは、

出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 2 7 0

【化7】

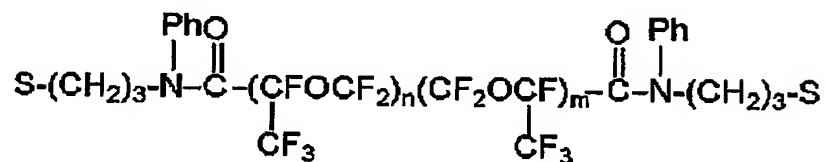


【0067】

を表し、 n は、1～30の整数を表し、 m は、1～30の整数を表し、かつ、 $n+m$ は、2～60、平均2～50を満足する。)

【0068】

【化8】

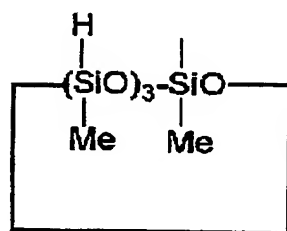


【0069】

(式中、 S は、

【0070】

【化9】

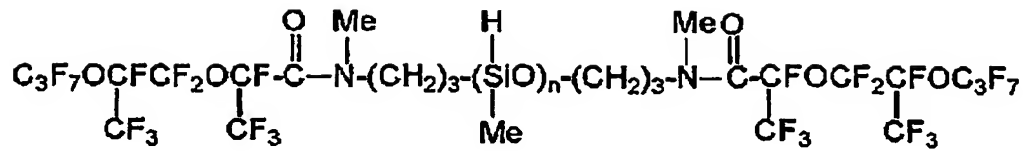


【0071】

を表し、 n は、1～30の整数を表し、 m は、1～30の整数を表し、かつ、 $n+m$ は、2～60、平均2～50を満足する。)

【0072】

【化10】

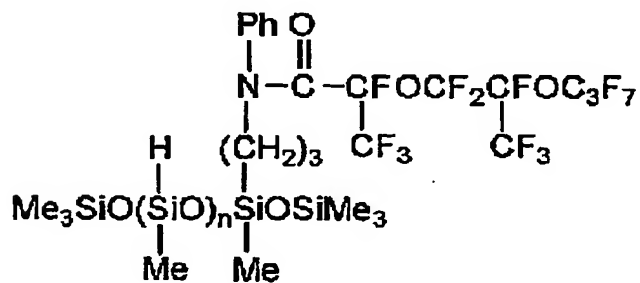


【0073】

(式中、nは、2～60、平均3～50の整数を表す。)

【0074】

【化11】

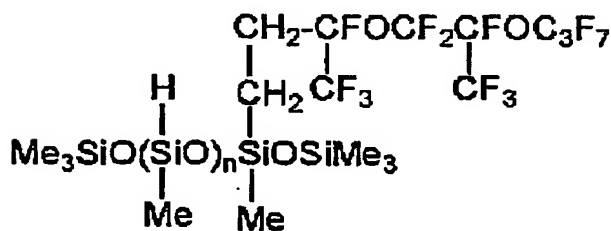


【0075】

(式中、nは、2～60、平均3～50の整数を表す。)

【0076】

【化12】



【0077】

(式中、nは、2～60、平均3～50の整数を表す。)

【0078】

上記ヒドロシリル化性化合物 (C) は、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) における主鎖の両末端が Si-H 基であるときには、分子中に少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有する二重結合含有化合物 (C2) であることが好ま

しい。

上記二重結合含有化合物 (C2) としては特に限定されず、例えば、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0079】

上記ヒドロシリル化性化合物 (C) は、ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) になるものであってもよい。

上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) とヒドロシリル化反応をする化合物のうち、ポリマーであるものである。上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、ポリマーと通常認識されるものであればよいが、数平均分子量が 500~2000000 であるものが好ましい。

【0080】

上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、炭素-炭素二重結合及び／又は Si-H 基を主鎖末端又は主鎖途中に有する。上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、炭素-炭素二重結合を有するものである場合、上記 Si-H 基含有化合物 (C1) に含まれる概念であり、Si-H 基を有するものである場合、上記二重結合含有化合物 (C2) に含まれる概念である。

【0081】

上記ヒドロシリル化性化合物 (C) は、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) と、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) とは異なる上記 Si-H 基含有化合物 (C1) との混合物であってもよいし、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) と、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) とは異なる上記二重結合含有化合物 (C2) との混合物であってもよい。

【0082】

上記ヒドロシリル化性化合物 (C) は本発明の含フッ素ポリマー組成物中に炭素-炭素二重結合と Si-H 基とが共存することとなるように、炭素-炭素二重結合を有するものか、Si-H 基を有するものかを適宜選択して用いることができる。例えば、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) が分子鎖中に炭素-炭素二重結合を有し、かつ、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) における主鎖の両末端が炭素-炭素二重結合である場合、上記ヒドロシリル化性ポリマー (C

p) は、上記 Si-H 基含有化合物 (C1) とヒドロシリル化反応し得る。
また、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) が分子鎖中に Si-H 基を有し、かつ、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) における主鎖の両末端が Si-H 基である場合、上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、上記二重結合含有化合物 (C2) とヒドロシリル化反応し得る。

【0083】

上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) としては特に限定されず、例えば、不飽和基を持つ α -オレフィン/共役ジエン共重合体ゴム；不飽和基を持つ Et/P r ゴム；シリコンオリゴマー、シリコンゴム、又は、フルオロシリコンゴム等が挙げられる。フルオロシリコンゴムは、Si-H 基を有するものが好ましい。

上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) は、シリコンゴム及び/又はフルオロシリコンゴムであることが好ましい。

上記シリコンゴム及び/又はフルオロシリコンゴムは、常温で液状のものであることが好ましい。上記常温は、上述の通り 0℃～50℃である。

上記ヒドロシリル化性ポリマー (Cp) として、シリコンオリゴマー、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム等に関しては、用いることも可能であるが、上述のように本発明の含フッ素ポリマー組成物中に炭素-炭素二重結合と Si-H 基とが共存することとなるのであれば、必ずしも用いなければならないものではない。

【0084】

本発明の含フッ素ポリマー組成物におけるメチレン基含有含フッ素ポリマー (A) 及び所望により用いるヒドロシリル化性化合物 (C) は、上記含フッ素ポリマー組成物に含まれる炭素-炭素二重結合に対する Si-H 基の個数が 0.5～10 となる添加量で用いることが好ましい。上記含フッ素ポリマー組成物に含まれる炭素-炭素二重結合に対する Si-H 基の個数のより好ましい下限は、1 であり、より好ましい上限は、7 である。炭素-炭素二重結合に対する Si-H 基の個数が少なくなりすぎる添加量では、架橋度合いが不十分になる場合があり、多すぎると過剰の Si-H 基が残存して経時変化の原因となる。

【0085】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、添加剤類を加えたものであってもよい。

上記添加剤類としては特に限定されず、例えば、充填剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、帯電防止剤、オゾン劣化剤、紫外線吸収剤、ヒドロシリル化反応の反応抑制剤等が挙げられる。

【0086】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、含フッ素ポリマー組成物の粘度を調整したり、含フッ素ポリマー組成物を用いて得られる硬化体のガラス転移点を低下させるために、オイル等を加えたものであってもよい。

上記オイルは、得られる硬化体の機械的特性を向上し得る点で、上記含フッ素ポリマー組成物を硬化させる反応において上記反応に関与し得る硬化性部位を有するオイルが好ましい。上記オイルは、また、含フッ素ポリマー組成物の粘度を低下し得る点で、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）の粘度より低い粘度を有するオイルが好ましい。上記オイルは、得られる硬化体のガラス転移点を低下し得る点で、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）のガラス転移点より低いガラス転移点を有するオイルが好ましい。

【0087】

上記反応抑制剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール；アクリロニトリル；N，N-ジアリルアセトアミド、N，N-ジアリルベンズアミド、N，N，N'，N'-テトラアリル-*o*-フタル酸ジアミド、N，N，N'，N'-テトラアリル-*m*-フタル酸ジアミド、N，N，N'，N'-テトラアリル-*p*-フタル酸ジアミド等のアミド化合物；イオウ；リン；窒素；アミン化合物；イオウ化合物；リン化合物；スズ；スズ化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン；ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物等が挙げられる。

【0088】

上記反応抑制剤としては、また、例えば、1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、2-エチニルイソプロパノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアセチレンアルコール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3，5-ジメチル

ー3-ヘキセン-1-イン、3-メチルー1-ペンテン-3-オール、米国特許第3,445,420号明細書において配合物(4)として例示される化合物、特公昭54-3774号公報において成分(二)として例示される化合物等のアセチレン化合物等であってもよい。

【0089】

本発明の含フッ素ポリマー組成物を調製し硬化させる方法としては特に限定されず、例えば、既知の一般的な方法で混合すればよいが、メチレン基含有含フッ素ポリマー(A)が低分子量である場合、プラネタリーミキサーや卓上のミキサーで混合すればよい。

【0090】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、例えば、ホットメルトガンやディスペンサー等の押出ガンを用いる方法；LIMS(Liquid Injection Molding System)成形機を用いる方法(LIM成形法)；2液を成形直前に混合し成形する方法；常温～200℃で型に流し込んで成形する方法等によって容易に成形することができる。

【0091】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、1液型、2液型の何れであってもよいが、常温で架橋が進行し得る場合、2液型が好ましい。2液型の場合、例えば、第1液には上記メチレン基含有含フッ素ポリマー(A)及びヒドロシリル化反応触媒(B)を、第2液には上記メチレン基含有含フッ素ポリマー(A)及び上記ヒドロシリル化性化合物(C)を、それぞれ混合し用いることができる。

【0092】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、ヒドロシリル化反応による硬化性反応を利用したものであるが、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー(A)の鎖の両末端が炭素-炭素二重結合かSi-H基であるものであるものであるので、得られる硬化体の機械的強度等を向上することができる。なお、本発明の含フッ素ポリマー組成物において、上記メチレン基含有フッ素ポリマー(A)の分子量が低分子量(例えば、数平均分子量が5000以下、好ましくは2000以下)であるほど、特開平6-192524号公報に開示されている混合物等を用いた場合に比べて、

得られる硬化体の機械的強度等の向上が顕著である。

【0093】

本発明の含フッ素ポリマー組成物が上述のような効果を奏する機構としては明確ではないが、以下のように考えられる。即ち、従来のフルオロエラストマーは、二重結合を鎖の途中に有し、鎖の末端には有さないものであったので、架橋点から鎖の末端にかけての鎖部分は、可塑剤のように作用することとなり、硬化物の機械的強度が低下する問題を生じていた。その一方、本発明の含フッ素ポリマー組成物は、鎖の末端に架橋点を有することとなるので、このような従来の問題がなく、機械的強度、ゴム弾性等の特性が向上した硬化体を得ることができるものと考えられる。

【0094】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、また、硬化性反応において発泡の原因となったり毒性を有していたりする副生成物を生じないという特性がある。この特性から上記メチレン基含有含フッ素ポリマー（A）として低粘度ポリマーを用いた場合、無加圧成形又は低加圧成形を行うことができ、例えば現場施工を可能にするものである。

【0095】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、必要に応じて水性媒体に分散させたものであってもよいし、有機溶剤に溶解したものであってもよく、このように溶解又は分散したものをコーティング剤として使用することが可能である。上記水性媒体は、水と有機溶剤との混合物であってもよい。

基材と、上記基材上に上記コーティング剤をコーティングして得られるコーティング層とからなる複層品もまた、本発明の一つである。上記基材としては特に限定されず、例えば、金属、セラミック等の無機材料からなるもの；樹脂からなるもの等が挙げられる。上記コーティングの方法としては、従来公知の塗布法、射出成形法、ディスペンサー成形し加熱する方法が挙げられる。

【0096】

本発明の含フッ素ポリマー組成物を用いて基材にディスペンサー成形してなる基材一体型成形体もまた、本発明の一つである。上記基材一体型成形体は、ガスケ

ット又はパッキン類である。上記基材一体型成形体は、基材を含むものである。上記基材としては特に限定されず、例えば、金属、セラミック等の無機材料からなるもの等が挙げられる。上記基材一体型成形体としては、また、本発明の含フッ素ポリマー組成物を樹脂上に塗布又は射出又はディスペンサー成形し加熱することにより、上記樹脂との一体成形を行ったものであってもよい。

【0097】

上記含フッ素ポリマー組成物から得られることを特徴とする硬化体もまた、本発明の一つである。本発明の硬化体は、上述のように向上した特性を有することができる。

本発明の硬化体は、以下に示す分野の各種成形品として有用である。

【0098】

半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板等の半導体関連分野では、O（角）リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイヤフラム、ホースが挙げられ、これらはCVD装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、排気装置、薬液配管、ガス配管に用いることができる。具体的には、ゲートバルブのOリング、シール材として、クォーツウィンドウのOリング、シール材として、チャンバーのOリング、シール材として、ゲートのOリング、シール材として、ベルジャーのOリング、シール材として、カップリングのOリング、シール材として、ポンプのOリング、シール材、ダイヤフラムとして、半導体用ガス制御装置のOリング、シール材として、レジスト現像液、剥離液用のOリング、シール材として、ウェハー洗浄液用のホース、チューブとして、ウェハー搬送用のロールとして、レジスト現像液槽、剥離液槽等のライニング又はコーティングとして、ウェハー洗浄液槽のライニング又はコーティングとして、ウェットエッチング槽のライニング又はコーティングとして用いることができる。更に、封止材・シーリング剤、光ファイバーの石英の被覆材、絶縁、防振、防水、防湿を目的とした電子部品、回路基盤のポッティング、コーティング、接着シール、磁気記

憶装置用ガスケット、エポキシ等の封止材料の変性材、クリーンルーム・クリーン設備用シーラント等のクリーン設備用シール材として用いられる。

【0099】

自動車分野では、ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材、ホースはエンジン並びに周辺装置に用いることができ、ホース、シール材はAT装置に用いることができ、O（角）リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイヤフラムは燃料系統並びに周辺装置に用いることができる。具体的には、エンジンヘッドガスケット、メタルガスケット、オイルパンガスケット、クランクシャフトシール、カムシャフトシール、バルブステムシール、マニホールドパッキン、オイルホース、酸素センサー用シール、ATFホース、インジェクターOリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプOリング、ダイヤフラム、燃料ホース、クランクシャフトシール、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシール、バルブステムのシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達のOーリング、オイルシール、排ガス再燃焼装置のシール、ベアリングシール、EGRチューブ、ツインキャブチューブ、キャブレターのセンサー用ダイヤフラム、防振ゴム（エンジンマウント、排気部等）、再燃焼装置用ホース、酸素センサーブッシュとして用いることができる。

【0100】

航空機分野、ロケット分野及び船舶分野では、ダイヤフラム、O（角）リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材が挙げられ、これらは燃料系統に用いることができる。具体的には、航空機分野では、ジェットエンジンバルブステルシール、燃料供給用ホース、ガスケット及びOーリング、ローターティンゲシャフトシール、油圧機器のガスケット、防火壁シールに用いられ、船舶分野では、スクリューのプロペラシャフト船尾シール、ディーゼルエンジンの吸排気用バルブステムシール、バタフライバルブのバルブシール、バタフライ弁の軸シールに用いられる。

【0101】

プラント等の化学品分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O（角）リング、チューブ、シール材、耐薬品用コーティングが挙げられ、これらは医薬、農薬、塗料、樹脂等化学品製造工程に用いることができる。具体的には、化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、熱交換器のシール、硫酸製造装置のガラス冷却器パッキン、農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、ガス配管のシール、メッキ液用シール、高温真空乾燥機のパッキン、製紙用ベルトのコロシール、燃料電池のシール、風洞のジョイントシール、耐トリクレン用ロール（繊維染色用）耐酸ホース（濃硫酸用）、ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、塩素ガス移送ホース、ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、分析機器や理化学機器のシール、チューブ、ダイアフラム、弁部品として用いることができる。

医薬品等の薬品分野では、薬栓として用いることができる。

【0102】

現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野及び塗装設備等の塗装分野では、ロールが挙げられ、それぞれフィルム現像機・X線フィルム現像機、印刷ロール及び塗装ロールに用いることができる。具体的には、フィルム現像機・X線フィルム現像機の現像ロールとして、印刷ロールのグラビアロール、ガイドロールとして、塗装ロールの磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール、磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール、各種コーティングロールとして用いることができる。更に、乾式複写機のシール、印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、乾式複写機のベルト、ロール、印刷機のロール、ベルトとして用いることができる。

またチューブを分析・理化学機器分野に用いることができる。

【0103】

食品プラント機器分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O（角）リング、チューブ、シール材、ベルトが挙げられ、食品製造工程に用いることができる。具体的には、プレート式熱交換器のシール、自動販売機の電磁弁シールとして用いることができる。

原子力プラント機器分野では、パッキン、Ｏリング、ホース、シール材、ダイアフラム、バルブ、ロール、チューブが挙げられる。

鉄板加工設備等の鉄鋼分野では、ロールが挙げられ、鉄板加工ロールに用いることができる。

【0104】

一般工業分野では、パッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイアフラム、バルブ、ロール、チューブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、ＰＰＣ複写機のロール、ロールブレード、ベルト等が挙げられる。具体的には、油圧、潤滑機械のシール、ベアリングシール、ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、六フッ化ウランの濃縮装置のシール、サイクロトロンのシール（真空）バルブ、自動包装機のシール、空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイアフラム（公害測定器）、印刷機のロール、ベルト、酸洗い用絞りロールに用いられる。

【0105】

電気分野では、具体的には、新幹線の絶縁油キャップ、液封型トランスのベンチングシール、油井ケーブルのジャケットとして用いられる。

燃料電池分野では、具体的には、電極、セパレーター間のシール材や水素・酸素・生成水配管のシールとして用いられる。

電子部品分野では、具体的には、放熱材原料、電磁波シールド材原料、エポキシ等のプリント配線板プリプレグ樹脂の変性材、電球等の飛散防止材、コンピューターのハードディスクドライブのガスケットに用いられる。

【0106】

現場施工型の成形に用いることが可能なものとしては特に限定されず、例えば、自動車エンジン用メタルガスケットのコーティング剤、エンジンのオイルパンのガスケット、複写機・プリンター用のロール、建築用シーリング剤、磁気記録装置用のガスケット、クリーンルーム用フィルターユニットのシーリング剤、プリント基盤のコーティング剤、電気・電子部品の固定剤、電気機器リード線端子の絶縁防湿処理、電気炉等のオープンのシール、シーズヒーターの末端処理、電子レンジの窓枠シール、ＣＲＴウェッジ及びネックの接着、自動車電装部品の接着

、厨房、浴室、洗面所等の目地シール等が挙げられる。

【0107】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) のクリーン性を活かし、磁気記録装置 (ハードディスクドライブ) 用のガスケット、半導体製造装置やウェハー等のデバイス保管庫等のシーリング材、クリーンルーム用フィルターユニットのシーリング剤等のクリーン設備用シール材に特に好適に用いられる。

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、耐薬品性、ガス低透過性、難燃性等の特性を活かし、燃料電池セル電極間やその周辺配管等に用いられるパッキン等の燃料電池用のシール材等にも特に好適に用いられる。

【0108】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

製造例 硬化体の製造

工程1. $[(CH_3)_3COCH_2CF_2COO]_2$ の合成

100mlの3口フラスコに、20質量%NaCl水溶液を50g入れ、 $-15^{\circ}C$ に冷却した。 Na_2O_2 を1.05g加えると $-10^{\circ}C$ まで温度が上昇した。再び $-15^{\circ}C$ に冷却し、 $(CH_3)_3C-OCH_2CF_2COCl$ を4.91g滴下した。滴下完了後、 $-15^{\circ}C$ に冷却しながら30分攪拌した。 $-15^{\circ}C$ に冷却した1, 1, 2-トリクロロ1, 2, 2-トリフルオロエタンを5.0ml加えて更に30分攪拌した。静置するとすぐに2層に分離するので、下層の白色懸濁液を採取すると、6.0mlの溶液が得られた。

ヨウ素滴定法により標記パーオキシドの濃度を求めたところ、 134 mg/ml の濃度であった。

【0109】

工程2. メチレン基含有含フッ素ポリマーの合成

100mlのステンレス製反応容器を $-50^{\circ}C$ に冷却し、工程1. で得られたパーオキシドの1, 1, 2-トリクロロ1, 2, 2-トリフルオロエタン溶液4

． 6 ml を加え、窒素ガスで置換した後、ヘキサフルオロプロピレン 10.9 g、ビニリデンフルオライド 6.5 g を仕込んだ。上記ステンレス製反応容器を 20℃ で 2.5 時間振盪させて、重合を行った。上記ステンレス製反応容器の内圧は 1.28 MPa・G から 1.17 MPa・G まで低下した。重合終了後、未反応モノマーと 1, 1, 2-トリクロロ 1, 2, 2-トリフルオロエタンを蒸発させると、液状ポリマー (a) 4.2 g が得られた。

核磁気共鳴法〔NMR〕による分析で、ビニリデンフルオライド繰り返し単位とヘキサフルオロプロピレン繰り返し単位とのモル比は、76.5 : 23.5 であった。

【0110】

得られた液状ポリマー (a) に対して、同質量のトリフルオロ酢酸を加えて、70℃ で 2 時間加熱した。反応後水洗し、ついで乾燥を行い、液状ポリマー (b) 3.5 g を得た。NMR 及び赤外吸光分析法〔IR〕を用いた分析の結果、液状ポリマー (a) 末端の t -ブトキシ基が、液状ポリマー (b) においてヒドロキシル基に変換されていることがわかった。

得られた液状ポリマー (b) 3.5 g にアリルイソシアナート $H_2C=CHCH_2NCO$ 1.0 g を混合し、常温で 24 時間反応させた後、100℃ に加熱し、反応を完結させた。更に減圧下 100℃ に加熱し、過剰のアリルイソシアナートを揮発させて除き、メチレン基含有含フッ素ポリマーを得た。

NMR 及び IR を用いて分析した結果、メチレン基含有含フッ素ポリマーの主鎖両末端は、ヒドロキシル基からアリル基に変換されたことがわかった。

【0111】

工程 3. 硬化反応による硬化体の形成

得られた液状ポリマー (b) 3.5 g に、トリメチルシリル基で処理された比表面積 $140 m^2/g$ のヒュームドシリカ (商品名: RX200、日本アエロジル社製) 0.53 g を加えて 25℃ で 20 分間混合した後、塩化白金酸を $CH_2=CH-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH=CH_2$ で変性して得られたヒドロシリル化反応触媒のトルエン溶液 (白金濃度 0.1 重量%) 0.0027 g、2-エチニルイソプロパノールの 10% トルエン溶液 0.0027 g、

及び、メチルヒドロシクロシロキサン（商品名：SIM6510.0、アヅマックス社製）0.121 gを加え25℃で20分間混合した。これを減圧下で脱泡し、長方形の締め枠に置き、再び空気抜きし、12 MPa、150℃で60分間プレス硬化した。プレス硬化により、粘着性がなくゴム弾性のある硬化体を得られた。

【0112】

【発明の効果】

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、上述の構成よりなるので、得られる硬化体の特性を改善することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 得られる硬化体の特性を改善することができる含フッ素ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) 及びヒドロシリル化反応触媒 (B) からなる含フッ素ポリマー組成物であって、上記メチレン基含有含フッ素ポリマー (A) は、メチレン基を有する繰り返し単位を主鎖中に有し、上記ヒドロシリル化反応触媒 (B) の存在下にヒドロシリル化反応をするものであり、鎖の一端が炭素-炭素二重結合又は Si-H 基であり、鎖の他端が Si-H 基又は炭素-炭素二重結合であるものであることを特徴とする含フッ素ポリマー組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 4 3 3
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 6 1 8 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 6 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月 5日

次頁無

特願 2002-354433

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏名

ダイキン工業株式会社